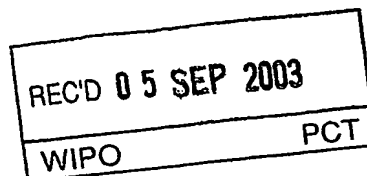


10/525151

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)



#2

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 39 932.8

Anmeldetag: 30. August 2002

Anmelder/Inhaber: Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung: Copolymere aus Alkylenoxiden und Glycidylethern
und deren Verwendung als polymerisierbare Emul-
gatoren

Priorität: 21.8.2002 DE 102 38 232.8

IPC: C 08 G, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprüng-
lichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 19. Februar 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Beschreibung

- 5 Copolymere aus Alkylenoxiden und Glycidylethern und deren Verwendung als polymerisierbare Emulgatoren

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymere aus Alkylenoxiden und Glycidylethern, welche als radikalisch polymerisierbare Emulgatoren zur Emulsionspolymerisation

- 10 verwendbar sind.

Die für die Emulsionspolymerisation nach dem Stand der Technik eingesetzten Emulgatoren sind zumeist anionische und nichtionische Emulgatoren.

- 15 Übliche anionische Emulgatoren sind Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze von Fettsäuren, Natriumalkylbenzolsulfonate, Natriumalkylsulfonate, Natriumolefinsulfonate, Natriumpolynaphthalensulfonate, Natriumdialkyldiphenyletherdisulfonate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylsulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylpolyethylen-
20 glykolethersulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniumalkylphenolpolyethylen-glykolethersulfate, Natrium-, Kalium- und Ammoniummono- und dialkylsulfosuccinate und monoalkylpolyoxethylsulfosuccinate, sowie
Alkylpolyethylenglykoletherphosphorsäuremono-, di- und triester und deren
Mischungen und Alkylphenolpolyethylenglykoletherphosphorsäuremono-, di- und
25 triester und deren Mischungen, sowie deren Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze.

- Als nichtionische Emulgatoren werden üblicherweise Alkylphenolpolyethylenglykolether, Alkylpolyethylenglykolether, Fettsäurepolyethylenglykolether, Ethylen/Propylenglykol-Blockpolymere und
30 Sorbitanesterpolyethylenglykolether eingesetzt.

Emulsionspolymerisationen werden unter Verwendung anionischer und nichtionischer Emulgatoren in der Regel unter Gesamtansatzvorlage oder im

Zulaufverfahren durchgeführt, bei der nur ein kleiner Teil der zu polymerisierenden Monomeren im Polymerisationsgefäß vorgelegt und der größere Teil (50 bis 100 Gew.-%) während des Fortschreitens der Polymerisation zugesetzt wird. Die anionischen oder nichtionischen Emulgatoren werden wahlweise während der Emulsionspolymerisation im Zulauf oder in der Reaktorvorlage eingesetzt, oder nachträglich der hergestellten Polymerdispersion zur Stabilisierung zugesetzt.

Dabei sind die nach dem Stand der Technik eingesetzten Emulgatoren über physikalische Kräfte an die Oberfläche der Polymerpartikel gebunden.

10

EP-A-0 244 841 offenbart oberflächenaktive Komponenten mit einer polymerisierbaren Einheit, die durch radikalische Polymerisationsreaktionen in das Polymerpartikel chemisch eingebaut werden können. Diese Komponenten sind Umsetzungsprodukte von Glycerinmonoallylether mit einem hydrophoben und einem hydrophilen Substitutionsrest an den OH-Gruppen des Glycerinmonoallylethers.

15

J. Polym. Sci., 30 (1992) 2619 – 2629 und J. Polym. Sci., 31 (1993) 1403 – 1415 offenbaren die Verwendung von Natriumdodecylallylsulfosuccinat als copolymerisierbarer Emulgator in der Emulsionspolymerisation von Vinylacetat.

20

EP-A-0 501 666 offenbart wässrige Polymerdispersionen, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung von radikalisch polymerisierbaren Emulgatoren hergestellt wurden.

25 EP-A-0 472 837 offenbart (1-Propenyl)-alkylphenoethoxylate als Emulgatoren zur Emulsionspolymerisation. EP-A-0 464 454 offenbart den Schwefelsäureester der (1-Propenyl)-alkylphenoethoxylate als Emulgatoren zur Emulsionspolymerisation.

30

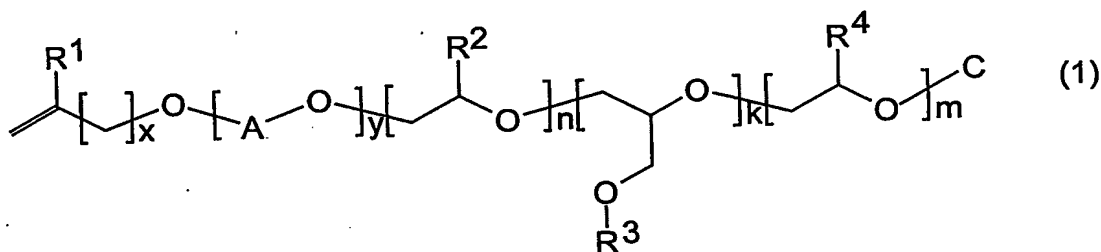
JP-A-11-71340 offenbart Allyl- und Vinylpolyoxyalkylenylalkylsulfonate als Emulgatoren zur Emulsionspolymerisation, als Dispergiermittel zur Suspensionspolymerisation und als Polymermodifizierer.

Aufgabe vorliegender Erfindung war es daher, neue Emulgatoren für die

Emulsionspolymerisation aufzufinden. Diese Emulgatoren sollen mit den eingesetzten Monomeren copolymerisieren und so chemisch in den Polymerpartikeln gebunden werden.

- 5 Es wurde nun gefunden, dass mit Copolymeren aus Alkylenoxiden und Glycidylethern, die als reaktive Gruppe eine Doppelbindung tragen, sowie Teilester, Sulfonsäuren und Carbonsäuren davon als Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation stabile und koagulatarme Polymerdispersionen hergestellt werden können.

- 10 Gegenstand der Erfindung sind daher Copolymere aus Alkylenoxiden und Glycidylethern gemäß Formel (1)



- 15 worin

R^1 Wasserstoff oder ein C_1 - C_4 -Alkylrest,

R^2 und R^4 ein Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen,

R^3 ein Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, der auch Heteroatome enthalten kann,

A eine Alkylen-Einheit mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

x eine Zahl von 0 bis 10,

y eine Zahl von 0 bis 10,

n eine Zahl von 0 bis 100,

k eine Zahl von 1 bis 100,

C eine Säuregruppe oder Wasserstoff, und

m eine Zahl von 1 bis 500 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass für $x=1$ $(y+n) > 0$ sein muss.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung handelt es sich bei den Alkoholen der Formel 1 um solche Alkoxyate, deren Alkoxygruppen blockweise angeordnet sind.

5 x bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform 0 oder 1.

y bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform 0 oder 1.

10 n bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform eine Zahl von 2 bis 50, insbesondere 3 bis 30.

k bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform eine Zahl von 1 bis 50, insbesondere 1 bis 30.

15 m bedeutet in einer bevorzugten Ausführungsform eine Zahl von 2 bis 100, insbesondere 3 bis 50.

R^2 und R^4 bedeuten in einer bevorzugten Ausführungsform ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe.

20 Beispiele anorganischer Säuren, die zur Bildung der erfindungsgemäßen Teilester geeignet sind und von denen die Säuregruppe C sich ableiten kann, sind

25 Schwefelsäure und Phosphorsäure. Kommt Phosphorsäure zur Verwendung, so können die erfindungsgemäßen Teilester entweder Monoester oder Diester der Phosphorsäure sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind die zur Veresterung der Alkohole gemäß Formel 1 verwendeten organischen oder anorganischen Säuren zwei- oder dreiwertig.

30 Bei den organischen Säuren handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um zwei-, drei- oder mehrwertige Carbonsäuren, d.h. Verbindungen, die 2, 3 oder mehr Carboxylgruppen enthalten und die darüber hinaus noch mindestens eine

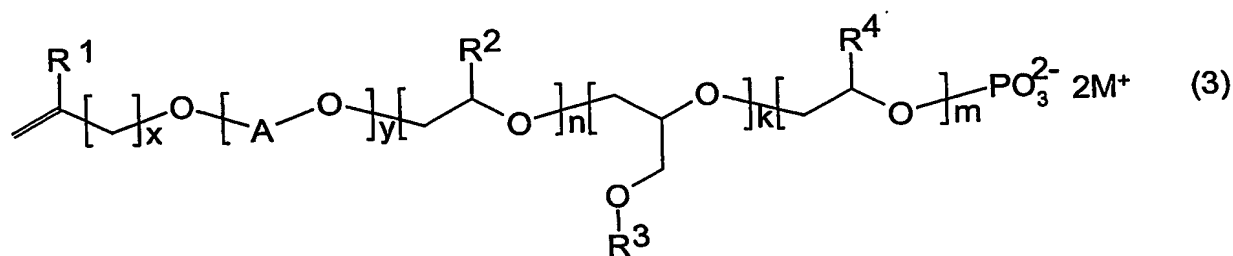
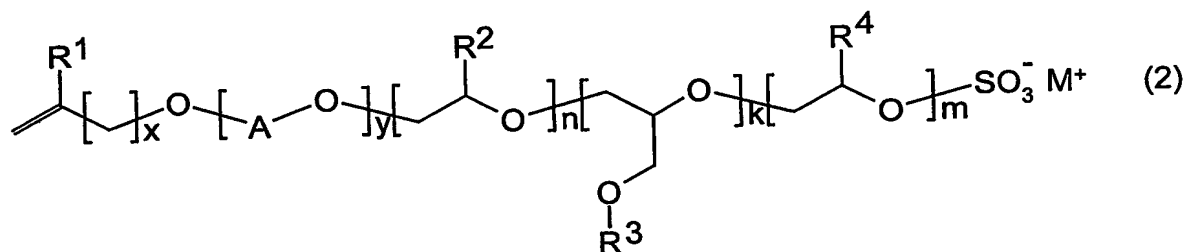
schwefel- oder phosphorhaltige funktionelle Gruppe aufweisen können. Besonders bevorzugt sind schwefelhaltige funktionelle Gruppen, speziell Sulfonatgruppen.

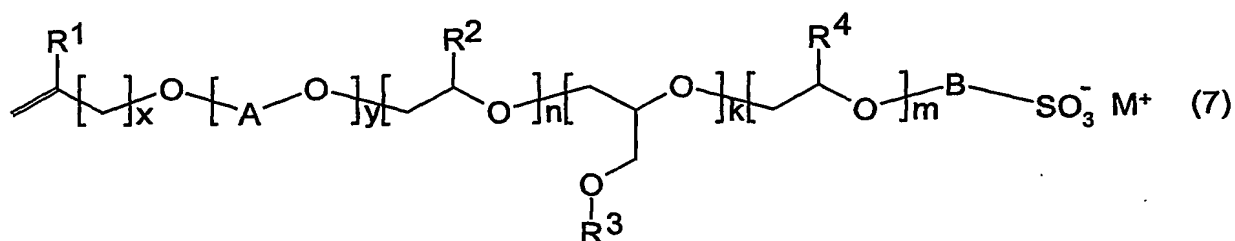
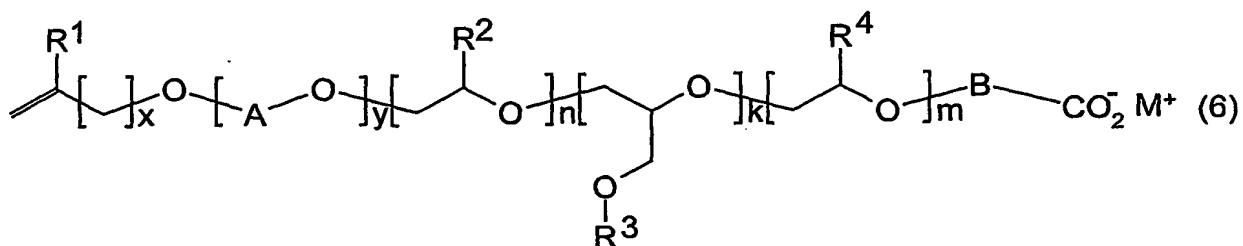
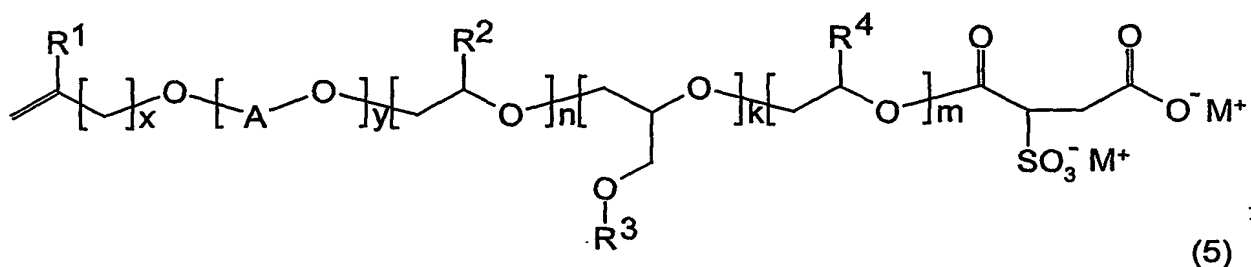
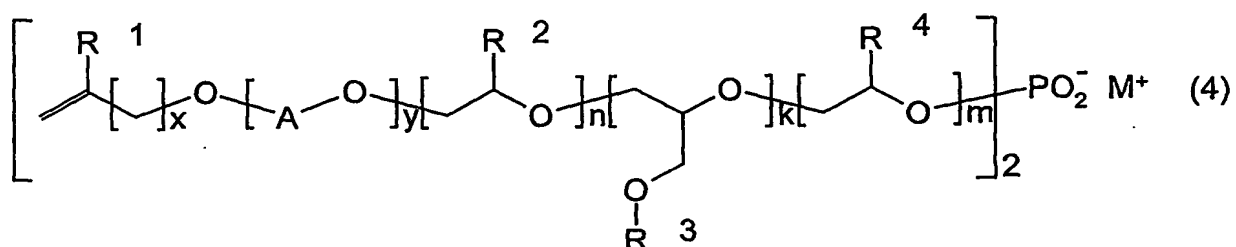
Die besonders bevorzugten Sulfonsäuren/Sulfonate können aliphatische oder aromatische Verbindungen sein. Bevorzugte Sulfonsäuren/Sulfonate enthalten 2 oder 3 Carboxylgruppen, und unter Einschluss der Carboxylgruppen, 3 bis 6 Kohlenstoffatome. Eine besonders bevorzugte Sulfonsäure ist die Sulfobernsteinsäure.

Bei den Sulfon- und Carbonsäuren handelt es sich in einer bevorzugten Ausführungsform um aromatische oder aliphatische Verbindungen die eine oder mehrere Säurefunktionen tragen.

Besonders bevorzugte Teilester und Säure-Derivate entsprechen somit den

Formeln (2) bis (7)





10

worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , x , y , m , k und n die oben angegebene Bedeutung haben, M für ein Alkalimetallion, ein Ammoniumion oder für H^+ und B für eine aliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, die auch Heteroatome enthalten kann, steht.

15

Die erfindungsgemäßen Teilester können dadurch hergestellt werden, dass man die Alkohole der Formel 1 mit geeigneten Säuren umsetzt. Es ist jedoch darauf zu

achten, dass die Säuren nicht oxidierend wirken, da ansonsten eine Oxidation der Doppelbindung erfolgen kann. Aus diesem Grund wird die Herstellung von Sulfateilestern vorzugsweise mit Amidosulfonsäure statt mit Schwefelsäure durchgeführt. Die dadurch erhaltenen Ammoniumsalze können durch Umsetzung mit Alkali-Hydroxiden in die entsprechenden Alkalisalze überführt werden. Für die Herstellung von Phosphorsäureteilestern kann Phosphorsäure verwendet werden. Organische Säuren werden vorzugsweise in Form ihrer Anhydride mit den Alkoholen der Formel 1 umgesetzt. Die Einfügung funktioneller Gruppen erfolgt vorzugsweise nach der Herstellung des Teilesters der nicht funktionalisierten Säure. So kann die Herstellung der Sulfobernsteinsäureester gemäß Formel 5 durch Herstellung der entsprechenden Maleinsäureester und der nachfolgenden Sulfonierung z.B. mit Pyrosulfiten erfolgen.

Die Herstellung der Sulfonsäuren, Carbonsäuren und Phosphonsäuren erfolgt durch Umsetzung der Alkohole der Formel 1 mit den entsprechenden Alkonolen, Halogeniden oder cyclischen Estern der Sulfon- oder Carbonsäuren.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Copolymere als polymerisierbare Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Emulsionspolymerisation, bei dem die erfindungsgemäßen Copolymere dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden.

In dieser Verwendung werden die erfindungsgemäßen Copolymere mit weiteren Monomeren polymerisiert, aus denen eine Polymerdispersion hergestellt werden soll. Zur Herstellung von Polymerdispersionen sind ungesättigte Monomere geeignet. Bevorzugte olefinisch ungesättigte Monomere sind beispielsweise

- Vinylmonomere, wie Carbonsäureester des Vinylalkohols, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylether der Isononansäure oder der Isodecansäure,
- Arylsubstituierte Olefine, wie Styrol und Stilben
- olefinisch ungesättigte Carbonsäureester, wie Methylacrylat, Ethylacrylat,

Propylacrylat, n-Butylacrylat, i-Butylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hydroxyethylacrylat sowie die entsprechenden Methacrylsäureester,

- olefinisch ungesättigte Dicarbonsäureester, wie Dimethylmaleinat, Diethylmaleinat, Dipropylmaleinat, Dibutylmaleinat, Dopentylmaleinat, Dihexylmaleinat und Di-2-ethylhexylmaleinat,
- olefinisch ungesättigte Carbonsäuren und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure und ihre Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze,
- olefinisch ungesättigte Sulfonsäuren und Phosphonsäuren und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, wie Acrylamidomethylpropansulfonsäure und ihre Alkali- und Ammonium-, Alkylammonium und Hydroxyalkylammoniumsalze, Allylsulfonsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Acryloyloxethylphosphonsäure und ihre Ammonium- und Alkalisalze sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate,
- olefinisch ungesättigte Amine, Ammoniumsalze, Nitrile und Amide, wie Dimethylaminoethylacrylat, Acryloyloxethyltrimethylammoniumhalide, Acrylnitril, N-Methylacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid, N-Methylolacrylamid sowie die entsprechenden Methacrylsäurederivate und Vinylmethylacetamid.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die oben genannten Monomere mit weiteren Comonomeren, vorzugsweise Olefinen oder halogenierten Olefinen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen wie z.B. Ethylen, Propen, Butene, Pentene, 1,3-Butadien, Chloropren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid und Tetrafluorethylen polymerisiert.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist folglich ein Verfahren zur Herstellung von Polymerdispersionen, indem man die erfindungsgemäßen Copolymere mit olefinisch ungesättigten Monomeren in wässriger Phase polymerisiert, sowie die so herstellbaren wässrigen Polymerdispersion.

Zur Herstellung der Polymerdispersionen werden die mit Wasser nicht mischbaren

Monomere im allgemeinen mit Hilfe der erfindungsgemäßen Copolymere in der wässrigen Phase in Form von Mizellen fein verteilt und die radikalische Polymerisationsreaktion durch Initiatoren wie beispielsweise Ammonium-, Natrium- und Kaliumperoxodisulfat gestartet.

5

Weitere Hilfs- und Zusatzstoffe für die Verwendung mit den erfindungsgemäßen Copolymeren können Schutzkolloide wie Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, sowie teil- und vollverseifter Polyvinylalkohol sein.

10

Eine Übersicht über gängige Verfahren, Tenside und weitere Hilfsmittel der Emulsionspolymerisation geben Peter A. Lovell und Mohamed S. El-Aasser, in "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", erschienen bei John Wiley and Sons, 1997.

15

Die erfindungsgemäßen Copolymere werden im Reaktionsgefäß vor Beginn der Polymerisationsreaktion vorgelegt oder während der Polymerisationsreaktion dem Reaktionsgefäß zugegeben.

20

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Copolymere in Mengen von 0,1 bis 50, vorzugsweise 0,2 bis 10, insbesondere 0,4 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der für die Herstellung der Polymerdispersion verwendeten nicht oder wenig wasserlöslichen olefinisch ungesättigten Monomere als Emulgatoren verwendet.

25

Die erfindungsgemäßen Copolymere können sowohl alleine als auch in Kombination mit anderen bereits bekannten anionischen und nichtionischen Emulgatoren des Standes der Technik verwendet werden, wie sie eingangs beschrieben wurden. Die Menge der anionischen und nichtionischen Emulgatoren des Standes der Technik beträgt dann vorzugsweise 0,001 bis 5, insbesondere 0,01 bis 1 % und besonders

30

bevorzugt 0,02 bis 0,4 Gew.-% bezogen auf das Gewicht der nicht oder wenig wasserlöslichen olefinisch ungesättigten Monomere.

Die mit den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellten Polymerdispersionen

zeigen eine geringe Koagulatbildung während und nach der Polymerisation und eine Verbesserung der Scher-, Temperatur- und Lagerstabilität, der Gefrier/Taustabilität und die Elektrolytstabilität gegenüber zwei- und dreiwertigen Kationen wie Calcium, Barium und Aluminium. Weiterhin ist ein Verbesserung der Filmeigenschaften der aus den Polymerdispersionen hergestellten Polymerfilme zu beobachten. Die mit den erfindungsgemäßen Copolymeren hergestellten Polymerdispersionen bilden Filme mit geringer Wasseraufnahme, einem geringen Weißanlauf bei Kontakt mit Wasser, einen kleinen Kontaktwinkel gegen Wasser und gute Nass- und Trockenreibechtheiten.

10

Beispiele

Herstellung von Copolymeren aus Alkylenoxiden und Glycidylethern mit Allyl-Einheiten (Formel 1).

15

Beispiel 1 : Mit Allylalkohol initiiertes Ethylenoxid-Phenylglycidylether-Copolymer Mw ca. 1300 g/mol

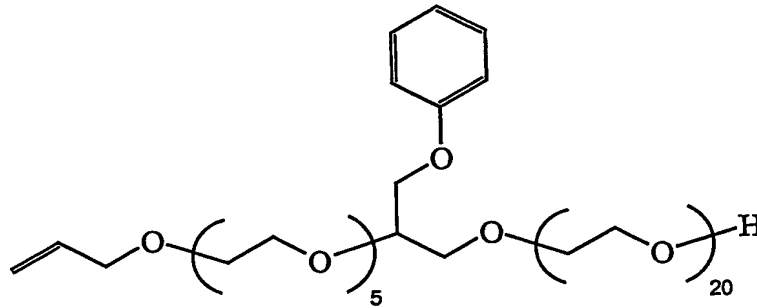
1 mol Allylalkohol wurde mit 0,1 mol Natriummethanolat in einem inerten Lösemittel (Monoglyme) in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 5 mol Ethylenoxid zugegeben und für 5 Stunden bei ca. 140°C unter Druck polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 1,1 mol Phenylglycidylether zugetropft und für 15 Stunden bei 90°C gerührt und anschließend nochmals 20 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

25

Die OH-Zahl war 44,5 mgKOH/g

Das NMR-Spektrum entsprach folgender Struktur:

30



Beispiel 2: Mit Allylkohol initiiertes Propylenoxid-Ethylenoxid-Phenylglycidylether

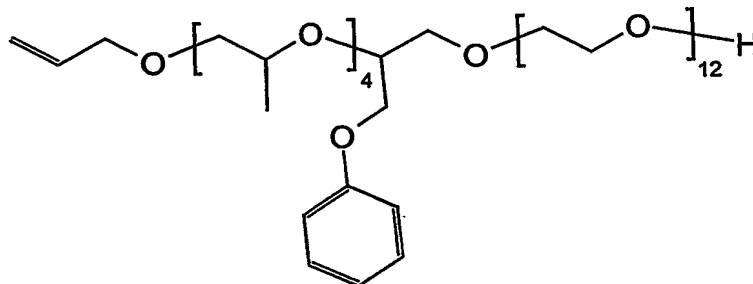
5 Copolymer Mw 1000 g/mol

1 mol Allylkohol wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem inerten Lösemittel (Monoglyme) in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 4 mol Propylenoxid zugegeben und für 10 5 Stunden bei ca. 140°C unter Druck polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 1,1 mol Phenylglycidylether zugetropft, erneut für 15 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wurden 12 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

15

Die OH-Zahl war 57,9 mgKOH/g

Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:



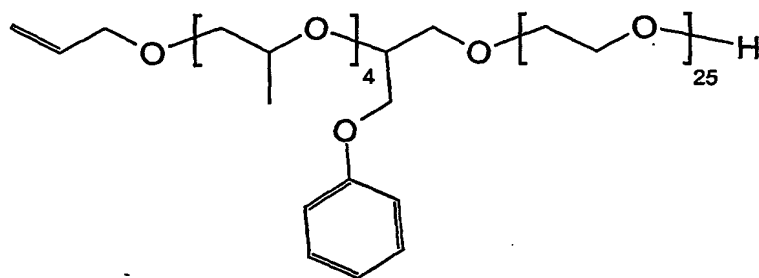
20

Beispiel 3: Mit Allylkohol initiiertes Propylenoxid-Ethylenoxid-Phenylglycidylether

Copolymer Mw 1500 g/mol

1 mol Allylalkohol wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem inerten Lösemittel (Monoglyme) in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 4 mol Propylenoxid zugegeben und für 5 Stunden bei ca. 140°C unter Druck polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 1,1 mol Phenylglycidylether zugetropft, erneut für 15 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wurden 25 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

- 10 Die OH-Zahl war 40,5 mgKOH/g
Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:

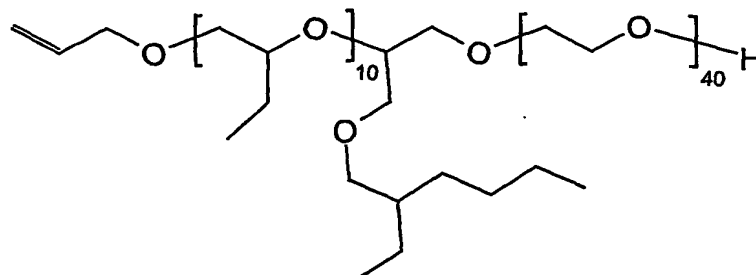


- 15 Beispiel 4 : Mit Allylalkohol initiiertes Butylenoxid-Ethylenoxid-(2-Ethylhexyl)-glycidylether Copolymer Mw 1700 g/mol

- 1 mol Allylalkohol wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem inerten Lösemittel (Monoglyme) in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 4 mol Butylenoxid zugegeben und für 5 Stunden bei ca. 140°C unter Druck polymerisiert. Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 1,1 mol (2-Ethylhexyl)-glycidylether zugetropft, erneut für 15 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wurden 26 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

Die OH-Zahl war 32,9 mgKOH/g

Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:



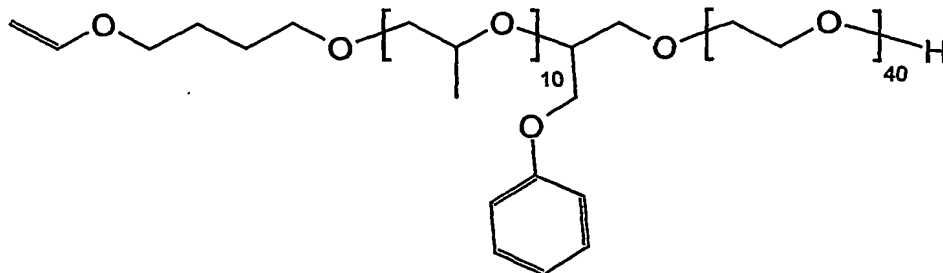
5

Beispiel 5 : Mit Hydroxybutylvinylether initiiertes Propylenoxid-Ethylenoxid-Phenylglycidylether-Copolymer, Mw 2600 g/mol

- 10 1 mol Hydroxybutylvinylether wurde mit 0,1 mol Kaliummethanolat in einem inerten Lösemittel (Monoglyme) in einem Laborautoklaven partiell zum Alkoholat umgesetzt. Methanol wurde abdestilliert. Anschließend wurden 10 mol Propylenoxid zugegeben und für 5 Stunden bei ca. 140°C unter Druck polymerisiert . Zu diesem Reaktionsprodukt wurden 1,1 mol Phenylglycidylether zugetropft, erneut für
- 15 15 Stunden bei 90°C gerührt. Anschließend wurden 40 mol Ethylenoxid bei 140°C zugegeben. Nachdem das Ethylenoxid vollständig abreagiert hatte, wurde das Produkt mittels NMR Spektroskopie und OH-Zahl-Bestimmung analysiert.

Die OH-Zahl war 20,5 mgKOH/g

- 20 Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:



Herstellung von Teilestern

Beispiel 6

- 197 g des Alkohols aus Beispiel 2 wurden unter Stickstoff mit 19,4 g Amidosulfonsäure und 0,5 g 50 %iger unterphosphoriger Säure versetzt. Man erwärmte unter intensivem Rühren 5 h auf 80°C und 1 h auf 100°C. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und versetzte mit 1,8 g 20 %iger NaOH. Es wurden 212 g (98 %) des Schwefelsäuremonoesters erhalten.

10 Beispiel 7

787 g des Alkohols aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff mit 60,7 g Amidosulfonsäure und 1,88 g Harnstoff versetzt und 3 h bei 100°C intensiv gerührt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und versetzte mit 2,5 g 20 %iger NaOH. Es wurden 832 g (98 %) des Schwefelsäuremonoesters erhalten.

15

Beispiel 8

- 428 g des in Beispiel 7 hergestellten Schwefelsäuremonoester-Ammoniumsalzes wurden auf 60°C erwärmt. Bei 200 mbar wurden 105 g 18 %ige NaOH zugetropft und anschließend noch 2 h bei 50 mbar nachreagiert, wobei das eingetragene Wasser zusammen mit dem Ammoniak ausgetrieben wurde. Man erhielt 421 g (98 %) des Schwefelsäuremonoester Natriumsalzes.

Beispiel 9

- 1275 g des Alkohols aus Beispiel 4 wurden unter Stickstoff mit 72,8 g Amidosulfonsäure und 2,25 g Harnstoff versetzt und 8 h bei 120°C intensiv gerührt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und versetzte mit 3 g 20 %iger NaOH. Es wurden 1336 g (99 %) des Schwefelsäuremonoesters erhalten.

Beispiel 10

- 30 634 g des Alkohols aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff mit 48 g Amidosulfonsäure und 1,5 g Harnstoff versetzt. Unter intensivem Rühren wurde 4 h auf 100°C erwärmt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man abkühlen und gab 1 g 18 %iger NaOH zu. Es wurden 677 g (99 %) des Schwefelsäuremonoesters

erhalten.

Beispiel 11

1260 g des Alkohols aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff zu 98 g

- 5 Maleinsäureanhydrid bei 70°C zugetropft. Die Mischung wurde anschließend für 4 h auf 90°C erwärmt und zu einer Mischung aus 52 g Natriumpyrosulfit, 40 g NaOH und 960 g dest. Wasser gegeben und für 5 h bei 80°C zur Reaktion gebracht. Es wurden 2410 g Sulfosuccinatlösung mit einem Gehalt von 60 Gew.-% erhalten.

10 Beispiel 12

1275 g des Alkohols aus Beispiel 4 wurden unter Stickstoff zu 74 g

- Maleinsäureanhydrid bei 70°C zugetropft. Die Mischung wurde anschließend für 8 h auf 90°C erwärmt, wobei das entstehende Wasser abdestilliert wurde. Das erhaltenen Produkt wurde zu einer Mischung aus 39 g Natriumpyrosulfit, 30 g NaOH und 1430 g dest. Wasser gegeben und für 5 h auf 80°C erwärmt. Es wurden 2830 g Sulfosuccinatlösung mit einem Gehalt von 50 Gew.-% erhalten.

Beispiel 13

- 606 g des Alkohols aus Beispiel 2 wurden bei 70°C mit 71 g Polyphosphorsäure versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Nach weiteren 3 h bei 100°C wurden bei 90°C 24 g Wasser zugegeben und nochmals 2 h gerührt. Es wurden 560 g Produkt erhalten, das eine Mischung aus 80 Gew.-% Phosphorsäuremonoester und 7 Gew.-% Phosphorsäurediester war, Rest Wasser. Das Produkt enthielt keinen Phosphorsäuretriester.

25

Beispiel 14

- 1260 g des Alkohols aus Beispiel 1 wurden bei 70°C mit 113 g Polyphosphorsäure versetzt und 2 h bei 70°C gerührt. Nach weiteren 2 h bei 100°C wurden bei 90°C 30 g Wasser zugegeben und nochmals 2 h gerührt. Es wurden 1400 g Produkt erhalten, das eine Mischung aus 82 Gew.-% Phosphorsäuremonoester und 8 Gew.-% Phosphorsäurediester war, Rest Wasser. Das Produkt enthielt keinen Phosphorsäuretriester.

30

Beispiele für die Herstellung von Sulfonsäuren

Beispiel 15

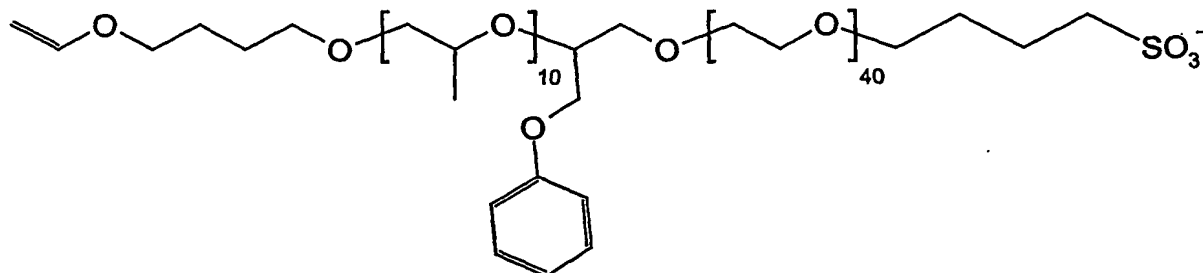
850 g von Alkohol aus Beispiel 4 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 81 g 3-Hydroxypropansulfonsäure-Natriumsalz und 20 g NaOH-Prills versetzt und 3 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 2 h bei 70°C gerührt. Die Unterphase wurde verworfen und die Oberphase mit 5 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 855 g (96 %) des gewünschten Sulfonsäureethers.

Beispiel 16

728 g von Alkohol aus Beispiel 2 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 174 g 4-Hydroxybenzolsulfonsäure-Natriumsalz Dihydrat und 30 g NaOH-Prills versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 2 h bei 70°C gerührt. Die Unterphase wurde verworfen und die Oberphase mit 7 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 810 g (94 %) des gewünschten Sulfonsäureethers.

Beispiel 17

650 g des Alkohols aus Beispiel 5 wurden mit 11 g Natriumhydroxidprills versetzt und für 2 Stunden bei 100°C im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde unter Stickstoff bei 90°C 0,25 mol (34 g) Butansulton zugetropft und für 6 Stunden gerührt. Das α -Vinyl-oxy- Ω -sulfonat-Ethylenoxyd-Propylenoxyd-phenylglycidyl-blockcopolymer konnte gemäß NMR Analyse mit 70 % Ausbeute erhalten werden. Das NMR Spektrum entsprach folgender Struktur:



Beispiele für die Herstellung von Carbonsäuren

Beispiel 18

630 g des Alkohols aus Beispiel 1 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 59 g

Chloressigsäure-Natriumsalz und 20 g NaOH-Prills versetzt und 3 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 4 h bei 70°C gerührt. Die Unterphase wurde verworfen und die Oberphase mit 6 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 650 g (97 %) des gewünschten Carbonsäureethers.

5

Beispiel 19

1275 g von Alkohol aus Beispiel 4 wurden unter Stickstoff bei 50°C mit 120 g 4-Hydroxybenzoesäure-Natriumsalz und 30 g NaOH-Prills versetzt und 1 h gerührt. Anschließend wurde das Gemisch noch 2 h bei 80°C gerührt. Die Unterphase wurde

10

verworfen und die Oberphase mit 10 g Essigsäure neutralisiert. Man erhielt 1320 g (96 %) des gewünschten Carbonsäureethers.

Herstellung von Polymerdispersionen

15

Beispiel 20

Styrol/Acrylat-Dispersion

Es wurden 1020 g einer Monomeremulsion bestehend aus 331,8 g vollentsalztem Wasser, 4,8 g [®]Emulsogen EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykoethersulfat, Clariant GmbH), 13,2 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester aus Beispiel 10, 3,6 g Natriumhydrogencarbonat, 216 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 144 g Methylacrylat und 6,6 g Methacrylsäure sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,33 g Ammoniumperoxodisulfat und 85,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

20

25

In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 204,54 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und 6,6 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wurde die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 22,2 ml Initiatorlösung und 25,5 ml der Monomeremulsion zugegeben. Die radikalische Polyadditionsreaktion beginnt. Über das Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und konstant bei 79 - 81°C gehalten. Die restlichen 994,5 g der Monomeremulsion und 66,6 g der Initiatorlösung wurden über einen Zeitraum von

30

3 Stunden zugegeben. Anschließend wurde über das Wasserbad das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

5

Die resultierende Polymerdispersion hat einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,006 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,006 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

10

Beispiel 21

Styrol/Acrylat-Dispersion

Es wurden 1020 g einer Monomeremulsion bestehend aus 336,6 g vollentsalztem Wasser, 13,2 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester gemäß Beispiel 10, 3,6 g Natriumhydrogencarbonat, 216 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 144 g Methylacrylat und 6,6 g Methacrylsäure sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,33 g Ammoniumperoxodisulfat und 85,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

20 In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 204,54 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und 6,6 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester aus Beispiel 10 zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wurde die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 22,2 ml Initiatorlösung und 25,5 ml der Monomeremulsion zugegeben. Die

25 radikalische Polyadditionsreaktion beginnt. Über das Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und konstant bei 79 - 81°C gehalten. Die restlichen 994,5 g der Monomeremulsion und 66,6 g der Initiatorlösung wurden über einen Zeitraum von 3 Stunden zugegeben. Anschließend wurde über das Wasserbad das

30 Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 52 % und ein

Koagulat von $< 0,008 \%$ über einem $100 \mu\text{m}$ -Sieb und von $< 0,008 \%$ über einem $40 \mu\text{m}$ -Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Beispiel 22

5 Reinacrylat-Dispersion

Es wurden 1800 g einer Monomeremulsion bestehend aus 397,2 g vollentsalztem Wasser, 9,6 g Emulsogen EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykoethersulfat), 27,0 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester gemäß Beispiel 10, 2,2 g Dodecylmercaptan, 150 g Methylmethacrylat, 350 g 2-Ethylhexylacrylat, 850 g n-Butylacrylat und 14 g Methacrylsäure sowie 57 g einer Initiatorlösung bestehend aus 7,1 g Ammoniumperoxodisulfat und 49,9 g vollentsalztem Wasser hergestellt.

In einem 3 Liter Reaktionsgefäß wurden 263 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre über ein Wasserbad auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 17 g der Initiatorlösung zugegeben und sofort mit der kontinuierlichen Zugabe der 1800 g Monomeremulsion und der restlichen 40 g Initiatorlösung begonnen. Die Dosierung beider Komponenten erfolgte unter ständigem Rühren mit einem Ankerrührer und unter Stickstoffatmosphäre innerhalb eines Zeitraumes von 3 Stunden. Danach wurde das Reaktionsgemisch für eine weitere Stunde bei 80°C temperiert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 65 % und ein Koagulat von $< 0,1 \%$ über einem $100 \mu\text{m}$ -Sieb und von $< 0,2 \%$ über einem $40 \mu\text{m}$ -Sieb, bezogen auf die Dispersion.

30 Beispiel 23

Styrol/Acrylat-Dispersion

Es wurden 1020 g einer Monomeremulsion bestehend aus 331,8 g vollentsalztem Wasser, 6,6 g des erfindungsgemäßen Alkohols aus Beispiel 1, 6,6 g [®]Emulsogen

EPA 073 (Natriumalkylpolyethylenglykolethersulfat, Clariant GmbH), 3,6 g Natriumhydrogencarbonat, 216 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 144 g Methylacrylat und 6,6 g Methacrylsäure sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,33 g Ammoniumperoxodisulfat und 85,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

5

In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 204,54 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und 6,6 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wurde die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 22,2 ml Initiatorlösung

10

und 25,5 ml der Monomeremulsion zugegeben. Die radikalische Polyadditionsreaktion beginnt. Über das Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und konstant bei 79 - 81°C gehalten. Die restlichen 994,5 g der Monomeremulsion und 66,6 g der Initiatorlösung wurden über einen Zeitraum von 3 Stunden zugegeben. Anschließend wurde über das Wasserbad das

15

Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,1 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,15 % über einem 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

25

Beispiel 24

Styrol/Acrylat-Dispersion

Es wurden 1020 g einer Monomeremulsion bestehend aus 331,8 g vollentsalztem Wasser, 6,6 g des erfindungsgemäßen Alkohols aus Beispiel 1, 6,6 g des erfindungsgemäßen Alkohols aus Beispiel 10, 3,6 g Natriumhydrogencarbonat, 216 g Styrol, 300 g n-Butylacrylat, 144 g Methylacrylat und 6,6 g Methacrylsäure sowie eine Initiatorlösung bestehend aus 3,33 g Ammoniumperoxodisulfat und 85,5 ml vollentsalztem Wasser hergestellt.

35

In einem 2 Liter Reaktionsgefäß wurden 204,54 g vollentsalztes Wasser vorgelegt

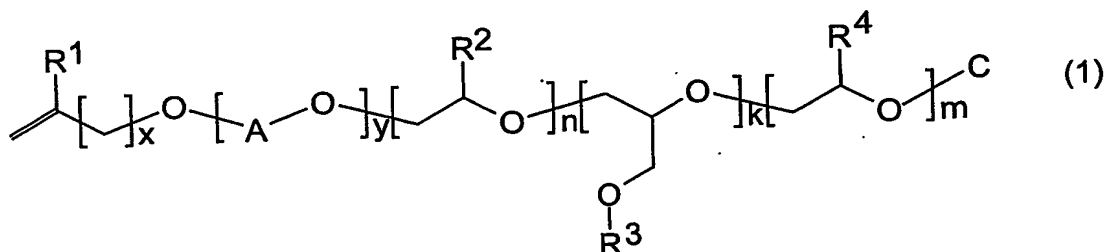
und 6,6 g des erfindungsgemäßen Schwefelsäuremonoester zugegeben. Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren mit einem Ankerrührer wurde die Emulgatorlösung im Reaktionsgefäß auf 80°C erwärmt. Anschließend wurden 22,2 ml Initiatorlösung und 25,5 ml der Monomeremulsion zugegeben. Die radikalische

- 5 Polyadditionsreaktion beginnt. Über das Wasserbad wurde das Reaktionsgemisch gekühlt und konstant bei 79 - 81°C gehalten. Die restlichen 994,5 g der Monomeremulsion und 66,6 g der Initiatorlösung wurden über einen Zeitraum von 3 Stunden zugegeben. Anschließend wurde über das Wasserbad das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bei 80°C gehalten und dann auf
- 10 Raumtemperatur abgekühlt. Der pH-Wert der hergestellten Polymerdispersion wurde mit 12,5 %iger Ammoniak-Lösung auf pH 7 - 8 eingestellt.

- Die resultierende Polymerdispersion hatte einen Feststoffgehalt von 52 % und ein Koagulat von < 0,01 % über einem 100 µm-Sieb und von < 0,015 % über einem
- 15 40 µm-Sieb, bezogen auf die Dispersion.

Patentansprüche:

1. Copolymere aus Alkylenoxiden und Glycidylethern gemäß Formel (1)



5

worin

R^1 Wasserstoff oder ein C_1 - C_4 -Alkylrest,

R^2 und R^4 ein Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen,

10 R^3 ein Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, der auch Heteroatome enthalten kann,

A eine Alkylen-Einheit mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

x eine Zahl von 0 bis 10,

y eine Zahl von 0 bis 10,

15 n eine Zahl von 0 bis 100,

k eine Zahl von 1 bis 100,

C eine Säuregruppe oder Wasserstoff, und

m eine Zahl von 1 bis 500 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass für $x=1$ $(y+n) > 0$ sein muss.

20

2. Copolymere gemäß Anspruch 1, bei denen C für den Rest einer zwei- oder dreiwertigen Säure steht.

3. Copolymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, worin X für 0 oder 1 steht.

25

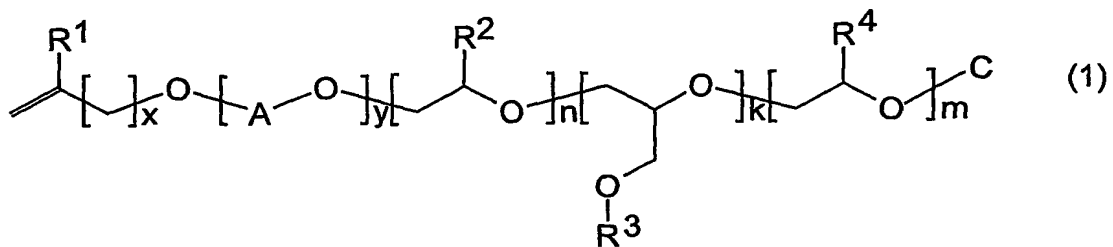
4. Verwendung von Copolymeren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 als polymerisierbare Emulgatoren in der Emulsionspolymerisation.

Zusammenfassung

Copolymere aus Alkylendioxyden und Glycidylethern und deren Verwendung als polymerisierbare Emulgatoren

5

Gegenstand der Erfindung sind Copolymere aus Alkylendioxyden und Glycidylethern gemäß Formel (1)



10

worin

R^1 Wasserstoff oder ein $\text{C}_1 - \text{C}_4$ -Alkylrest,

R^2 und R^4 ein Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen,

R^3 ein Alkyl- oder Arylrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen, der auch Heteroatome enthalten kann,

15

A eine Alkylendioxy-Einheit mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

x eine Zahl von 0 bis 10,

y eine Zahl von 0 bis 10,

n eine Zahl von 0 bis 100,

20

k eine Zahl von 1 bis 100,

C eine Säuregruppe oder Wasserstoff, und

m eine Zahl von 1 bis 500 bedeuten,

mit der Maßgabe, dass für $x=1$ $(y+n) > 0$ sein muss.